

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-020344

(43)Date of publication of application : 24.01.2003

(51)Int.Cl.

C08J 5/00
B29C 49/08
B32B 27/00
B65D 1/09
C08G 63/06
// B29K 67:00
B29L 22:00
C08L 67:04

(21)Application number : 2001-209709

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.07.2001

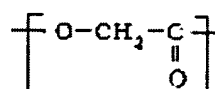
(72)Inventor : NAKAJIMA JUNJI
YAMANE KAZUYUKI

(54) POLYGLYCOLIC ACID MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a molded article which is prepared by molding a thermoplastic resin material which contains polyglycolic acid, exhibits an excellent fluidity in the molten state, can be formed into a uniform thin film, is remarkably excellent in biodegradability, and hence can be rapidly composted.

SOLUTION: This molded article contains, as the main ingredient, polyglycolic acid containing at least 60 wt.% repeating units represented by formula 1. The melt viscosity of the polyglycolic acid measured at a temperature 20°C higher than its melting point at a shear rate of 100/sec is 20 Pa.s or higher but lower than 500 Pa.s. The molded article may be an oriented film, a stretch-blown container, a multi-layered hollow container, or a multi-layered film.



(1)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-20344
(P2003-20344A)

(43) 公開日 平成15年1月24日 (2003.1.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 J 5/00	C F D 3 E 0 3 3
B 2 9 C 49/08	Z B P	B 2 9 C 49/08	Z B P 4 F 0 7 1
B 3 2 B 27/00	1 0 3	B 3 2 B 27/00	1 0 3 4 F 1 0 0
B 6 5 D 1/09		C 0 8 G 63/06	4 F 2 0 8
C 0 8 G 63/06		B 2 9 K 67/00	4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-209709(P2001-209709)

(22) 出願日 平成13年7月10日(2001.7.10)

(71) 出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72) 発明者 中島 順司

茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉
羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター
内

(72) 発明者 山根 和行

福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業
株式会社錦総合研究所内

(74) 代理人 100093528

弁理士 西川 素明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリグリコール酸成形物

(57) 【要約】

【課題】 熔融状態での流動性に優れ、均一な薄膜化が可能であり、しかも生分解性が顕著に優れ、迅速なコンポスト化が可能なポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を用いて形成した成形物を提供すること。

【解決手段】 下記式(1)

【化1】



で表わされる繰り返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸を主成分とする成形物であって、該成形物中のポリグリコール酸の熔融粘度が、融点より20℃高い温度と剪断速度100/秒の条件で測定したとき、20Pa・s以上500Pa・s未満である成形物。特定の成形物として、配向フィルム、延伸ブロー容器、多層中空容器、及び多層フィルムがある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

【化1】



で表わされる繰り返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸を主成分とする成形物であって、該成形物中のポリグリコール酸の熔融粘度が、融点より20℃高い温度と剪断速度100/秒の条件で測定したとき、20Pa・s以上500Pa・s未満である成形物。

【請求項2】 下記式(1)

【化2】



で表わされる繰り返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸を主成分とする配向フィルムであって、該配向フィルム中のポリグリコール酸の熔融粘度が、融点より20℃高い温度と剪断速度100/秒の条件で測定したとき、20Pa・s以上500Pa・s未満である配向フィルム。

【請求項3】 下記式(1)

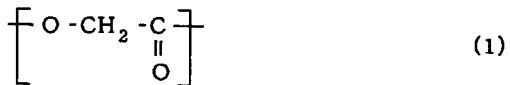
【化3】



で表わされる繰り返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸を主成分とする延伸ブロー容器であって、該延伸ブロー容器中のポリグリコール酸の熔融粘度が、融点より20℃高い温度と剪断速度100/秒の条件で測定したとき、20Pa・s以上500Pa・s未満である延伸ブロー容器。

【請求項4】 下記式(1)

【化4】



で表わされる繰り返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸を主成分とする層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層が形成された層構成を有する多層成形物であって、該ポリグリコール酸を主成分とする層中のポリグリコール酸の熔融粘度が、融点より20℃高い温度と剪断速度100/秒の条件で測定したとき、20Pa・s以上500Pa・s未満である多層成形物。

【請求項5】 下記式(1)

【化5】



で表わされる繰り返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸を主成分とする層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層が形成された層構成を有する多層中空容器であって、該ポリグリコール酸を主成分とする層中のポリグリコール酸の熔融粘度が、融点より20℃高い温度と剪断速度100/秒の条件で測定したとき、20Pa・s以上500Pa・s未満である多層中空容器。

【請求項6】 下記式(1)

【化6】



で表わされる繰り返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸を主成分とする層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層が形成された層構成を有する多層フィルムであって、該ポリグリコール酸を主成分とする層中のポリグリコール酸の熔融粘度が、融点より20℃高い温度と剪断速度100/秒の条件で測定したとき、20Pa・s以上500Pa・s未満である多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリグリコール酸を主成分として含有する熱可塑性樹脂材料から形成された各種ポリグリコール酸成形物に関し、さらに詳しくは、熔融状態での流動性に優れ、均一な薄膜化が可能であり、しかも生分解性が顕著に優れ、迅速なコンポスト化が可能なポリグリコール酸を主成分とする熱可塑性樹脂材料を用いて形成した成形物またはこれを芯層とする多層成形物であって、例えば、圧縮成形物、押出成形物、配向フィルム、延伸ブロー容器、多層中空容器、多層フィルムなどのポリグリコール酸成形物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、プラスチック廃棄物の増大が大きな社会的問題となっている。この問題の解決手段の一つとして、生分解性高分子材料の研究開発が進められている。生分解性高分子材料の中でも、ポリグリコール酸は、生分解性(土中崩壊性)を示すことに加えて、酸素ガスバリアー性、炭酸ガスバリアー性、水蒸気バリアー性などのガスバリアー性に優れ、耐熱性や機械的強度にも優れている。

【0003】そのため、ポリグリコール酸を用いた各種成形物が提案されている。その具体例としては、ポリグリコール酸配向フィルム(特開平10-60136号公報)やポリグリコール酸延伸ブロー容器(特開平10-337772号公報)などが挙げられる。また、ポリグリコール酸から形成された層を芯層などに配置した多層中空容器(特開平10-138371号公報)やガスバリアー性複合フィルム(特開平10-80990号公報)などが提案されている。

【0004】これらのポリグリコール酸を用いて形成し

た成形物は、ガスバリアー性、耐熱性、機械的強度などに優れ、土中崩壊性を示すなどの優れた諸特性を示すことができる。しかし、これらの成形物は、土中崩壊性が充分迅速に進まず、コンポスト化に比較的長期間を必要とする。また、ポリグリコール酸を均一な薄膜に形成することが困難であり、軽量化や低価格化に限界があった。そのため、これらのポリグリコール酸を用いて形成した成形物は、短時間で土中崩壊させてコンポスト化を促進させたり、均一な薄膜化が要求される分野での用途展開が困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熔融状態で流動性に優れ、均一な薄膜化が可能であり、しかも生分解性が顕著に優れ、迅速なコンポスト化が可能なポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を用いて形成した成形物、例えば、圧縮成形物、押出成形物、配向フィルム、延伸ブロー容器、多層中空容器、多層フィルムなどの各種成形物を提供することにある。

【0006】従来、機械的強度などの物性に優れた成形物を得るためには、融点より20℃高い温度〔以下、温度「融点+20℃」と略記〕と剪断速度100/秒の条件で測定した熔融粘度が500Pa・s以上という高分子量のポリグリコール酸を用いることが必要であるとされていた（前記各公開公報参照）。本発明者らは、この技術常識に反して、熔融粘度が比較的低いポリグリコール酸を用いて各種成形物を形成したところ、熔融状態での流動性に優れ、均一な薄膜化が可能であり、しかも比較的短時間で土中崩壊してコンポスト化が迅速に行われることを見出した。また、ポリグリコール酸は、熔融成形加工を受けると、熔融粘度が変動しやすいが、成形物中のポリグリコール酸の熔融粘度を測定することにより、前記諸特性に優れた成形物を明瞭に特定することができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、下記式(1)

【0008】

【化7】



【0009】で表わされる繰返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸を主成分とする成形物であって、該成形物中のポリグリコール酸の熔融粘度が、融点より20℃高い温度と剪断速度100/秒の条件で測定したとき、20Pa・s以上500Pa・s未満である成形物が提供される。

【0010】また、本発明によれば、上記式(1)で表わされる繰返し単位を60重量%以上含有するポリグ

リコール酸を主成分とする配向フィルムであって、該配向フィルム中のポリグリコール酸の熔融粘度が、融点より20℃高い温度と剪断速度100/秒の条件で測定したとき、20Pa・s以上500Pa・s未満である配向フィルムが提供される。

【0011】さらに、本発明によれば、上記式(1)で表わされる繰返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸を主成分とする延伸ブロー容器であって、該延伸ブロー容器中のポリグリコール酸の熔融粘度が、融点より20℃高い温度と剪断速度100/秒の条件で測定したとき、20Pa・s以上500Pa・s未満である延伸ブロー容器が提供される。

【0012】本発明によれば、上記式(1)で表わされる繰返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸を主成分とする層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層が形成された層構成を有する多層成形物であって、該ポリグリコール酸を主成分とする層中のポリグリコール酸の熔融粘度が、融点より20℃高い温度と剪断速度100/秒の条件で測定したとき、20Pa・s以上500Pa・s未満である多層成形物が提供される。

【0013】また、本発明によれば、上記式(1)で表わされる繰返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸を主成分とする層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層が形成された層構成を有する多層中空容器であって、該ポリグリコール酸を主成分とする層中のポリグリコール酸の熔融粘度が、融点より20℃高い温度と剪断速度100/秒の条件で測定したとき、20Pa・s以上500Pa・s未満である多層中空容器が提供される。

【0014】さらに、本発明によれば、上記式(1)で表わされる繰返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸を主成分とする層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層が形成された層構成を有する多層フィルムであって、該ポリグリコール酸を主成分とする層中のポリグリコール酸の熔融粘度が、融点より20℃高い温度と剪断速度100/秒の条件で測定したとき、20Pa・s以上500Pa・s未満である多層フィルムが提供される。

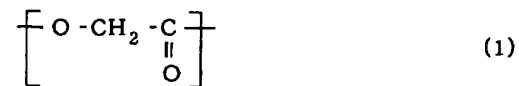
【0015】

【発明の実施の形態】1. ポリグリコール酸

本発明のポリグリコール酸は、下記式(1)

【0016】

【化8】



【0017】で表わされる繰返し単位を含有する単重合体または共重合体である。

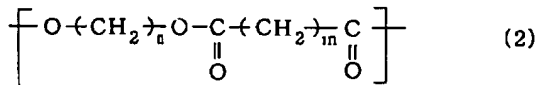
【0018】ポリグリコール酸中の式(1)で表わされる繰返し単位の含有割合は、60重量%以上、好まし

くは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上であり、その上限は、100重量%である。式(1)で表わされる繰り返し単位の含有割合が少なすぎると、ガスバリアー性や耐熱性などが損われる。

【0019】ポリグリコール酸には、式(1)で表わされる繰り返し単位以外の繰り返し単位として、例えば、下記式(2)乃至(6)で表わされる少なくとも1つの繰り返し単位を含有させることができる。

【0020】

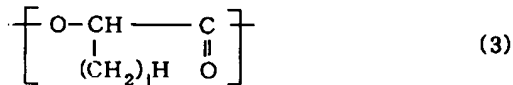
【化9】



【0021】(式中、 $n=1\sim 10$ 、 $m=0\sim 10$)

【0022】

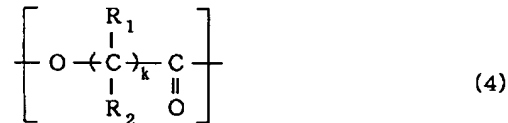
【化10】



【0023】(式中、 $j=1\sim 10$)

【0024】

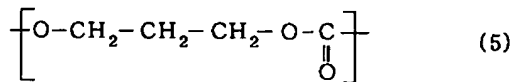
【化11】



【0025】(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~10のアルキル基である。 $k=2\sim 10$)

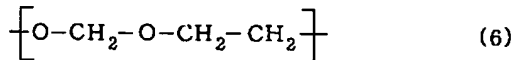
【0026】

【化12】



【0027】

【化13】



【0028】これらの式(2)乃至(6)で表わされるその他の繰り返し単位を1重量%以上の割合で導入することにより、ポリグリコール酸の単独重合体の融点を下げることができる。ポリグリコール酸の融点を下げれば、加工温度を下げることができ、溶融加工時の熱分解を低減させることができる。また、共重合により、ポリグリコール酸の結晶化速度を制御し、押出加工性や延伸加工性を改良することもできる。共重合体中のその他の繰り返し単位の含有割合が大きくなりすぎると、ポリグリコール酸が本来有している結晶性が損われ、ガスバリアー性などに悪影響を及ぼすことがある。

【0029】下記に説明する本発明におけるポリグリコール酸の溶融粘度や融点などの物性については、特に断りのない限り、溶融成形加工後の成形物中のポリグリコール酸の物性として測定したものである。

【0030】本発明のポリグリコール酸は、比較的低分子量ポリマーである。ポリマーの溶融粘度を分子量の指標とすることができる。本発明のポリグリコール酸は、その融点を T_m で表わすと、温度($T_m+20^\circ\text{C}$) (すなわち、融点から 20°C 高い温度であり、通常の溶融加工温度に相当する温度)及び剪断速度 $100/\text{秒}$ の条件で測定した溶融粘度 η^* が $20\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 未満であり、好ましくは $30\sim 400\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは $40\sim 350\text{Pa}\cdot\text{s}$ である。

【0031】ポリグリコール酸の溶融粘度が $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 未満であることにより、溶融状態での流動性に優れ、均一な薄膜化が可能となり、土中崩壊性が著しく促進される。ポリグリコール酸の溶融粘度が $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 未満であることにより、高溶融粘度のポリグリコール酸である場合に比べて、高温での溶融加工性が低下傾向を示すことがあるが、成形温度を低く設定することなどにより、フィルム化や延伸ブロー成形などの成形加工が可能となる。また、ポリグリコール酸の溶融粘度が低いと、溶融加工温度を低くすることができるので、ポリグリコール酸の熱劣化を防ぐことができる。

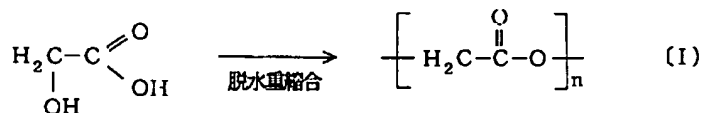
【0032】本発明のポリグリコール酸の融点 T_m は、好ましくは 150°C 以上、より好ましくは 190°C 以上、特に好ましくは 210°C 以上である。本発明のポリグリコール酸の溶融エンタルピー ΔH_m は、好ましくは 20J/g 以上、より好ましくは 30J/g 以上、特に好ましくは 40J/g 以上である。融点や溶融エンタルピーが低すぎるポリグリコール酸は、分子内の化学構造の乱れにより結晶化度が低下していると推定される。したがって、このようなポリグリコール酸で形成された配向フィルム、延伸ブロー容器などの成形物は、バリアー性が低く、耐熱性も不十分なものとなりやすい。

【0033】本発明のポリグリコール酸は、その無配向結晶化物の密度が好ましくは 1.50g/cm^3 以上、好ましくは 1.52g/cm^3 以上、特に好ましくは 1.53g/cm^3 以上である。密度が低すぎるポリグリコール酸は、分子内の化学構造の乱れ等により結晶化度が低下していると推定される。したがって、このような低密度のポリグリコール酸で形成された配向フィルム、延伸ブロー容器などの成形物は、結晶化度が低く、ガスバリアー性、耐熱性、強度が不十分となるおそれがある。

【0034】2. ポリグリコール酸の製造方法
ポリグリコール酸は、下記式(1)

【0035】

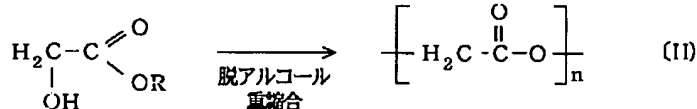
【化14】



【0036】に示されるように、グリコール酸の脱水重縮合により合成することができる。また、ポリグリコール酸は、下記式〔I〕

【0037】

【化15】

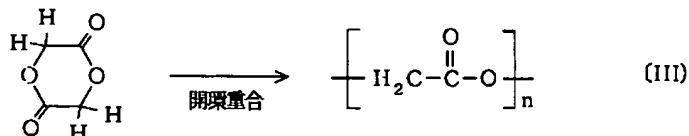


【0038】(式中、Rは、アルキル基を表わす。アルキル基の炭素数は、好ましくは1～5程度である。)に示されるように、グリコール酸アルキルエステルの脱アルコール重縮合により合成することができる。さらに、

ポリグリコール酸は、下記式〔III〕

【0039】

【化16】



【0040】に示されるように、グリコリド(すなわち、グリコール酸の2分子間環状エステル)の開環重合により合成することができる。

【0041】ポリグリコール酸は、グリコリド(すなわち、1,4-ジオキサン-2,5-ジオン)を、少量の触媒(例えば、有機カルボン酸錫、ハロゲン化錫、ハロゲン化アンチモン等のカチオン触媒)の存在下に、約120℃～約250℃の温度に加熱して、開環重合する方法によって合成することが好ましい。開環重合は、塊状重合法または溶液重合法によることが好ましい。

【0042】また、ポリグリコール酸は、グリコール酸またはグリコール酸アルキルエステルを、触媒の存在下または不存在下に、加熱して、脱水または脱アルコールする重縮合法によって得ることができる。グリコール酸の塩を用いて、脱塩する重縮合法も採用することができる。これらの重縮合法によれば、比較的低溶融粘度のポリグリコール酸が得られやすい。

【0043】ポリグリコール酸の共重合体を合成するには、上記の各合成方法において、モノマーとして、例えば、シュウ酸エチレン(すなわち、1,4-ジオキサン-2,3-ジオン)、ラクチド、ラクトン類(例えば、β-プロピオラクトン、β-ブチロラクトン、ピバロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、β-メチル-δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン等)、トリメチレンカーボネート、及び1,3-ジオキサンなどの環状モノマー；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の脂肪族ジオールと、

こはく酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそのアルキルエステルとの実質的に等モルの混合物；またはこれらの2種以上を、グリコリド、グリコール酸、またはグリコール酸アルキルエステルと適宜組み合わせさせて共重合すればよい。

【0044】ポリグリコール酸共重合体は、ポリグリコール酸と前記式(2)～(5)から選ばれる繰り返し単位を有する他の重合体とを、加熱下にエステル交換反応させることによって合成することができる。

【0045】開環重合法において、モノマーとして使用するグリコリドとしては、従来のグリコール酸オリゴマーの昇華解重合法によって得られるものを用いることができるが、特開平9-328481号公報に開示されている「溶液相解重合法」によって得られるものの方が、高純度で、かつ、高収率で大量に得ることができるので好ましい。

【0046】溶液相解重合法では、(1)グリコール酸オリゴマーと230～450℃の範囲内の沸点を有する少なくとも一種の高沸点極性有機溶媒とを含む混合物を、常圧下または減圧下に、該オリゴマーの解重合が起こる温度に加熱して、(2)該オリゴマーの融液相の残存率(容積比)が0.5以下になるまで、該オリゴマーを該溶媒に溶解させ、(3)同温度で更に加熱を継続して該オリゴマーを解重合させ、(4)生成した2量体環状エステル(すなわち、グリコリド)を高沸点極性有機溶媒と共に溜出させ、(5)溜出物からグリコリドを回収する。

【0047】高沸点極性有機溶媒としては、例えば、ジ(2-メトキシエチル)フタレートなどのフタル酸ビス(アルコキシアルキルエステル)、ジエチレングリコー

ルジベンゾエートなどのアルキレングリコールジベンゾエート、ベンジルブチルフタレートやジブチルフタレートなどの芳香族カルボン酸エステル、トリクレジルホスフェートなどの芳香族リン酸エステル等を挙げることができ、該オリゴマーに対して、通常、0.3～50倍量（重量比）の割合で使用する。高沸点極性有機溶媒と共に、必要に応じて、該オリゴマーの可溶化剤として、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどを併用することができる。グリコール酸オリゴマーの解重合温度は、通常、230℃以上であり、好ましくは230～320℃である。解重合は、常圧下または減圧下に行うが、0.1～90.0 kPa（1～900 mbar）の減圧下に加熱して解重合させることが好ましい。

【0048】3. 熱可塑性樹脂材料

本発明では、ポリグリコール酸を主成分とする樹脂材料を用いて、各種成形物、例えば、トレー等の圧縮成形物、押出成形物、配向フィルム、延伸ブロー容器、多層成形物、多層中空容器、及び多層フィルムを作製するが、より具体的には、原料として、特定のポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を使用する。

【0049】熱可塑性樹脂材料としては、ポリグリコール酸のニートレジン単独で使用する事ができる。また、熱可塑性樹脂材料としては、ポリグリコール酸に、本発明の目的を阻害しない範囲内において、無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、可塑剤などを配合した組成物を使用することができる。無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、可塑剤などの配合量は、ガスバリアー性や生分解性、均一な薄膜形成性などの観点から適宜選択される。他の成分を配合する場合、熱可塑性樹脂材料中のポリグリコール酸の割合は、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上とする。

【0050】無機フィラーの配合量は、ポリグリコール酸100重量部に対して、好ましくは0～30重量部、より好ましくは0～10重量部、特に好ましくは0～5重量部である。無機フィラーを配合する場合、その下限は、好ましくは0.01重量部、より好ましくは0.05重量部である。

【0051】他の熱可塑性樹脂の配合量は、ポリグリコール酸100重量部に対して、好ましくは0～50重量部、より好ましくは0～30重量部である。他の熱可塑性樹脂を配合する場合、その下限は、好ましくは0.05重量部である。

【0052】可塑剤の配合量は、ポリグリコール酸100重量部に対して、好ましくは0～50重量部、より好ましくは0～30重量部、特に好ましくは0～10重量部である。可塑剤を配合する場合、その下限は、好ましくは0.01重量部、より好ましくは0.05重量部である。ただし、本発明で使用するポリグリコール酸が充

分に低熔融粘度である場合には、可塑剤を配合する必要があることが多い。

【0053】無機フィラーとしては、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア、酸化チタン、酸化鉄、酸化ホウ素、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、カオリン、タルク、マイカ、フェライト、炭素、ケイ素、窒化ケイ素、二硫化モリブデン、ガラス、チタン酸カリウム等の無機物の粉末、ウイスキー、繊維等が挙げられる。これらの無機フィラーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0054】他の熱可塑性樹脂としては、例えば、乳酸の単独重合体及び共重合体、シュウ酸エチレンの単独重合体及び共重合体、ε-カプロラク톤の単独重合体及び共重合体、ポリこはく酸エステル、ポリヒドロキシブタン酸、ヒドロキシブタン酸-ヒドロキシ吉草酸共重合体、酢酸セルロース、ポリビニルアルコール、でん粉、ポリグルタミン酸エステル、天然ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体、ABS樹脂、MBS樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体が挙げられる。

【0055】可塑剤としては、ジ（メトキシエチル）フタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルフタレート、ベンジルブチルフタレート等のフタル酸エステル；ジエチレングリコールジベンゾエート、エチレングリコールジベンゾエート等の安息香酸エステル；アジピン酸オクチル、セバチン酸オクチル等の脂肪族三塩基酸エステル；アセチルクエン酸トリブチル等の脂肪族三塩基酸エステル；リン酸ジオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル；エポキシ化大豆油等のエポキシ系可塑剤；ポリエチレングリコールセバケート、ポリプロピレングリコールラウレート等のポリアルキレングリコールエステル；等が挙げられる。

【0056】本発明では、必要に応じて、熱安定剤、光安定剤、防湿剤、防水剤、撥水剤、滑剤、離型剤、カップリング剤、顔料、染料などの各種添加剤を熱可塑性樹脂材料中に含有させることができる。これら各種添加剤は、それぞれの使用目的に応じて有効量が使用される。熱可塑性樹脂材料は、常法により、ポリグリコール酸単独、あるいはポリグリコール酸、無機フィラー、熱可塑性樹脂、可塑剤、各種添加剤などの他の成分の一種以上とを混練押出機に供給し、シリンダー温度 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度（通常、150～255℃）で熔融混練して、ストランド状に押し出し、冷却、カットしてペレット状に

する。

【0057】4. 成形物

本発明のポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を用いて、押出成形、圧縮成形（プレス成形）、溶液流延法などにより、各種形状のトレー、深絞り成形物、シート、フィルム、繊維など任意の成形物を形成することができる。これらの成形物の中でも、配向フィルム及び延伸ブロー容器が好ましい。また、ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成された層の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂層が形成された層構成を有する多層中空容器及び多層フィルムが好ましい。

【0058】これらの配向フィルム、延伸ブロー容器、多層中空容器、及び多層フィルムでは、ポリグリコール酸のガスバリア性を充分に発現させることができる。しかも、ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料からなる層（フィルム、容器の胴体部、多層中空容器や多層フィルムの芯層など）を均一に薄膜化することができる。

【0059】5. 配向フィルム

本発明の配向フィルムは、上述のポリグリコール酸のニートレジンまたは該ポリグリコール酸を含有する組成物を熔融押出し、延伸・配向させ、必要に応じて熱固定することにより製造することができる。熔融製膜法としては、フラットダイ法による一軸延伸、逐次二軸延伸、及び同時二軸延伸、あるいはサーキュラーダイ法によるインフレーション二軸延伸などの方法を採用することができる。好ましい方法としては、下記のような方法を挙げることができる。

【0060】(1) ロール法：Tダイを用いて熔融押出したシートを、延伸ロールを通して縦方向（MD）に延伸して一軸配向フラットフィルムを製造する方法。

【0061】(2) テンター法：Tダイを用いて熔融押出したシートを、延伸ロールにより機械方向（MD）に配向させ、次いで、テンターを用いて横方向（TD）に配向させ二軸配向フラットフィルムを製造する方法。

【0062】(3) インフレーション法：インフレーション用リングダイを用いてチューブ状に熔融押出し、結晶化温度（ T_{c1} ）以下に急冷した後、チューブの内部に気体を圧入し、チューブを膨張させて延伸する方法。この方法で、ニップロール間で縦方向も延伸すれば、二軸延伸フィルムが得られる。チューブ状に熔融押出した後、冷却する方法としては、エアリングする方法、冷水中に浸漬する方法などがある。これら各方法の中でも、特に好ましい配向フィルムの製造方法は、以下のとおりである。

【0063】ロール法では、熱可塑性樹脂材料を、Tダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度範囲（通常 $150 \sim 255^\circ\text{C}$ ）でシート状に押出し、直ちに冷却ドラムや冷媒等を用いて T_{c1} 以下に、好ましくはガラス転移温度（ T_g ）以下の温度に急冷し、次い

で、 $T_g \sim T_{c1}$ の温度範囲（通常 $30 \sim 120^\circ\text{C}$ ）、好ましくは $T_g \sim (T_g + 10^\circ\text{C})$ （通常 $30 \sim 48^\circ\text{C}$ ）の温度範囲で延伸ロールを通過させて、MDに1倍超過20倍以下（好ましくは2～10倍）の延伸倍率で延伸・配向させ、必要に応じて $T_{c1} \sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度範囲（通常 $70 \sim 240^\circ\text{C}$ ）で1秒～3時間（好ましくは3秒～0.5時間）、定長下または緊張下で熱固定することによって、一軸配向フラットフィルムを製造することができる。Tダイからのシート押出温度が 255°C を超過すると、ポリマーの分解と、それに伴う分子量の急激な低下、発泡等が起こり易くなり、次の延伸加工に適するシート状物が得られなくなるおそれがある。延伸温度が T_{c1} を超過すると、シート状物が殆ど結晶化してしまい、延伸配向が殆どできなくなるおそれがある。得られた一軸配向フィルムは、さらに巾方向に開繊してやることによって、容易にスプリットヤーンにすることができる。

【0064】テンター法では、熱可塑性樹脂材料を、Tダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度（通常 $150 \sim 255^\circ\text{C}$ ）でシート状に押出し、直ちに冷却ドラムや冷媒等を用いて T_{c1} 以下に、好ましくは T_g 以下に急冷し、次いで、ロール法と同様に、 $T_g \sim T_{c1}$ （通常 $30 \sim 120^\circ\text{C}$ ）の温度、好ましくは $T_g \sim (T_g + 10^\circ\text{C})$ （通常 $30 \sim 48^\circ\text{C}$ ）の温度範囲で、延伸ロールを通して、MDに1倍超過10倍以下（好ましくは2～8倍）の延伸倍率で延伸し、次いで、 $T_g \sim T_{c1}$ （通常 $30 \sim 120^\circ\text{C}$ ）の温度、好ましくは $T_g \sim (T_g + 20^\circ\text{C})$ （通常 $30 \sim 58^\circ\text{C}$ ）の温度範囲でTDに1倍超過10倍以下（好ましくは2～8倍）の延伸倍率で延伸し、必要に応じて定長下または緊張下で、 $T_{c1} \sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度（通常 $70 \sim 240^\circ\text{C}$ ）で1秒～3時間（好ましくは3秒～30分間）熱固定することによって、二軸配向フラットフィルムを製造することができる。

【0065】インフレーション法では、熱可塑性樹脂材料を、インフレーション用リングダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度（通常 $150^\circ\text{C} \sim 255^\circ\text{C}$ ）でチューブ状に熔融押出し、直ちに T_{c1} 以下に、好ましくは T_g 以下に急冷し、次いで、 $T_g \sim T_{c1}$ （通常 $30 \sim 120^\circ\text{C}$ ）、好ましくは $T_g \sim (T_g + 10^\circ\text{C})$ （通常 $30 \sim 48^\circ\text{C}$ ）の温度範囲で、ブロー比が1倍超過10倍以下（好ましくは2～8倍）になるようにインフレートし、かつ、引取速度を $0.5 \sim 100 \text{ m/分}$ （好ましくは $1 \sim 50 \text{ m/分}$ ）とし、MD倍率を1倍超過10倍以下（好ましくは2～8倍）になるようにコントロールしながらニップロールを介して引き取り、必要に応じて $T_{c1} \sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度（通常 $70 \sim 240^\circ\text{C}$ ）で、1秒～3時間（好ましくは3秒～0.5時間）、定長下または緊張下で熱固定することによって、チューブ状の二軸配向フィルムを製造するこ

とができる。

【0066】本発明の配向フィルムの2面を合せ、シーラーを用いて、 $(T_m - 20^\circ\text{C}) \sim (T_m + 100^\circ\text{C})$ の温度、好ましくは $T_m \sim (T_m + 50^\circ\text{C})$ の温度で、通常0.01~100秒間、好ましくは0.1~20秒間、ヒートシールまたは融断シールすることによって、袋を製造することができる。シーラーとしては、ホットナイフシーラー、インパルスシーラー、高周波シーラー、超音波シーラー等が使用できる。

【0067】本発明の配向フィルムの各製造方法において、延伸・配向のみを行い、熱固定を省略したフィルムは、高熱収縮率の熱収縮性フィルムになる。

【0068】本発明の配向フィルムの厚みは、通常1~500 μm 、好ましくは3~300 μm 、より好ましくは5~200 μm である。本発明の配向フィルムは、その厚みを40 μm 以下の極めて薄膜に形成しても、厚みのばらつきが小さく、薄膜成形が可能である。

【0069】本発明の配向フィルムは、環境負荷の少ない土中崩壊性のフィルムである。すなわち、本発明のポリグリコール酸配向フィルムは、土壌中に深さ10cmで埋設した場合、通常6カ月以内に崩壊して、原形を失ってしまう。例えば、従来のポリ乳酸のフィルムの場合、ガラス転移温度(T_g)が高過ぎるために、通常の条件でコンポスト化が難しいという問題点があった。これに対して、本発明の配向フィルムは、 T_g がそれほど高くないポリグリコール酸から形成されているため、通常の条件によるコンポスト化が可能である。また、従来の高溶解粘度のポリグリコール酸を用いて得られる配向フィルムに比べて、土中崩壊性の速度が著しく速くなっている。

【0070】本発明の配向フィルムで、無機フィラー無添加のもの、あるいは無機フィラーの添加量の少ないものは、殆ど無色で透明性が高く、ヘーズ値も極めて低い。

【0071】特定のポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を用いることにより、酸素透過度が非常に小さい配向フィルムを得ることが可能である。より具体的に、本発明によれば、酸素透過度(温度23℃、相対湿度80%で測定; 厚み25 μm に換算; JIS K-7126に準拠)が、通常、50 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、好ましくは30 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、より好ましくは10 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下のハイバリアー性の配向フィルムを得ることができる。

【0072】本発明の配向フィルムは、炭酸ガスバリアー性にも優れており、炭酸ガス透過度(温度23℃、相対湿度80%で測定; 厚み25 μm に換算; JIS K-7126に準拠)が、通常、300 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、好ましくは100 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、より好ましくは30 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$

$\cdot \text{atm}$ 以下である。本発明の配向フィルムは、水蒸気バリアー性が良好であり、透湿度(温度40℃、相対湿度90%で測定; 厚み25 μm に換算; JIS K-0280に準拠)が、通常、100 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、好ましくは50 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、より好ましくは30 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。

【0073】本発明の配向フィルムは、それ単独で、あるいは防湿コートや防湿ラミネートを施して、各種用途に使用することができる。この配向フィルムは、袋状成形体などに成形して使用することができる。本発明の配向フィルムは、高度のガスバリアー性、耐熱収縮性、高透明性等の特徴を有している。

【0074】本発明によれば、熱収縮率(130℃、10分間で測定)が、通常、30%以下、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下と低熱収縮率の配向フィルムを得ることができる。このような低熱収縮率フィルムは、高温で使用する用途、例えば、電子レンジで使用するラップフィルム、トレー類、熱湯を注入して食べるインスタント食品用容器類、高温殺菌を要するレトルト食品包材や医用器具包材類などの用途に好適である。

【0075】本発明のポリグリコール酸配向フィルムは、薄膜にすることが容易である。しかし、薄膜の配向フィルムは、フィルムの製造時や加工時における巻き取り、巻き戻し操作、あるいは、テープに用いた場合の使用時における巻き取り、巻き戻し操作において、フィルム/フィルム間、もしくはフィルム/金属面間の摩擦の大きさが問題となってくる。摩擦が大きすぎると、巻き取り、巻き戻し操作途中に、フィルムが破断したり、しわになったりして、これらの操作が困難になる。前記特定のポリグリコール酸100重量部に、粉末条の無機フィラーを0.01~5重量部、好ましくは0.02~3重量部、より好ましくは0.03~2重量部の割合で含有させた熱可塑性樹脂材料を用いることにより、フィルム/フィルム間の動摩擦係数 μ_k (23℃)が0.35以下、好ましくは0.33以下、より好ましくは0.30以下の易滑性フィルムを得ることができる。

【0076】ポリグリコール酸100重量部に対し、粉末条の無機フィラーを0.5~100重量部の割合で含有させた熱可塑性樹脂材料を用いて、未延伸フィルムを作製し、これを面積倍率が3倍以上、好ましくは4倍以上になるように、1軸または2軸方向に延伸すると、印刷インクがのり易く、印刷適性に優れた配向フィルムを得ることができる。

【0077】本発明の配向フィルムの用途としては、例えば、食品包材、医用器材包材、ラップフィルム、洋品包材、人形包材、生鮮包材、野菜包材、卵パック、クッション材、マルチフィルム、キャリヤバッグ、ゴミ袋、生理用品包材、紙おむつ、粘着テープ、磁気テープ、フロッピー(R)ディスク、電子レンジ用ラップフィル

ム、レトルト食品包材、インスタント食品包材が挙げられる。未熱固定の配向フィルムは、熱収縮性フィルムとして使用することができる。スプリットヤーンは、荷作用や農業用の紐材として使用することができる。

【0078】6. 延伸ブロー容器

本発明の延伸ブロー容器は、特定の物性を有するポリグリコール酸のニートレジンまたは該ポリグリコール酸を含有する組成物からなる熱可塑性樹脂材料を、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で成形して、実質的に非晶状態のプリフォームを作製し、該プリフォームを（ポリグリコール酸のガラス転移温度 $T_g + 70^\circ\text{C}$ ）以下の樹脂温度で、縦方向に1倍超過、10倍以下に延伸するとともに、同時または逐次に、空気を吹き込んで、ブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形し、さらに必要に応じて、ポリグリコール酸の結晶化温度 $T_{c1} \sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度で、1秒間～30分間熱固定することにより得ることができる。

【0079】プリフォーム（バリソン）成形時の樹脂温度は、融点 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の範囲である。ポリグリコール酸の T_m は、ホモポリマーの場合は約 220°C であるが、シュウ酸エチレン、ラクチド、ラクトン類、トリメチレンカーボネート、1,3-ジオキサンなどのモノマーと共重合することにより、一般に、それよりも低下する。そこで、プリフォーム成形時の樹脂温度は、通常、 $150 \sim 255^\circ\text{C}$ 、好ましくは $190 \sim 250^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $200 \sim 245^\circ\text{C}$ である。樹脂温度が 255°C を超過すると、ポリグリコール酸が熱分解を受けやすくなり、満足なプリフォームを得ることができない。

【0080】プリフォームは、実質的に非晶状態のプリフォームとして成形される。プリフォームが結晶状態であると、次の延伸工程において、延伸時の張力が大きくなり、延伸が困難となる。実質的に非晶状態のプリフォームは、溶融樹脂を急冷することにより得ることができる。

【0081】延伸ブロー成形の温度条件は、 $(T_g + 70^\circ\text{C})$ 以下である。延伸ブロー時の樹脂温度が $(T_g + 70^\circ\text{C})$ を越える温度では、ポリマーの分子鎖の運動が活発すぎて、延伸ブローしても、直ちに延伸配向状態が緩和して、配向が消滅ないしは大幅に減少してしまうおそれがある。

【0082】コールドバリソン法の場合は、射出成形または押出成形により得られたバリソンを一旦冷却固化した後、延伸ブロー成形時に、樹脂温度が $T_g \sim (T_g + 70^\circ\text{C})$ の範囲になるように再加熱する。ホットバリソン法の場合には、射出成形または押出成形により得られたバリソンを冷却するが、樹脂が固化しない状態の間に延伸ブロー成形する。すなわち、プリフォームがホットバリソンの場合、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度でプリフォームを溶融成形した後、 $(T_g - 30^\circ\text{C}) \sim (T_g + 70^\circ\text{C})$

$^\circ\text{C})$ の温度に急冷し、樹脂が固化しない間に延伸ブロー成形する。溶融成形したプリフォームを急冷して T_g 未満の温度に過冷却しても、樹脂が固化しない間に直ちに延伸ブロー成形すれば、延伸ブロー容器を製造することが可能である。

【0083】ポリグリコール酸の T_g は、ホモポリマーの場合は約 38°C であるが、シュウ酸エチレン、ラクチド、ラクトン類、トリメチレングリコール、1,3-ジオキサンなどのモノマーと共重合することにより、その値が変動する。そこで、延伸ブロー成形時の樹脂温度は、 $(T_g + 70^\circ\text{C})$ 以下であるが、好ましくは $30 \sim 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $35 \sim 90^\circ\text{C}$ である。

【0084】プリフォームは、縦方向に1倍超過、10倍以下に延伸するが、有底バリソンの場合には、通常、延伸ロッドを用いて延伸する。中空パイプ状バリソンの場合には、両端をホルダーで保持して長さ方向（縦方向）に延伸する。縦方向の延伸倍率は、好ましくは1.5～5倍程度である。ブロー比は、通常1.5～10、好ましくは1.8～9、より好ましくは2.0～8である。ブロー比が1.5未満では、分子鎖の配向が不十分となり、結晶化度が不足し、有害な粗大球晶の生成を招来して、十分な引張強度を発現できなくなり、バリアー性、耐熱性、透明性も不十分となるおそれがある。ブロー比とは、ブロー成形において、容器に成形されるバリソンの直径に対する容器の直径（最大直径）の比をいう。空気を吹き込んでブローする工程は、縦方向への延伸と同時に、あるいは縦方向への延伸の後に（逐次に）行う。

【0085】延伸ブロー成形の最終工程で、必要に応じて、 $T_{c1} \sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度（通常、 $70 \sim 240^\circ\text{C}$ ）で、1秒間～30分間（通常、2秒間～10分間）熱固定する。延伸ブロー成形により、胴部側壁が十分に延伸配向されたハイバリアー性、高弾性・高強度、耐熱性の延伸ブロー容器を得ることができる。これに対して、従来の延伸配向を伴わない通常の押出ブロー成形法（例えば、特開平6-278785号公報）や射出ブロー成形法では、中空容器の成形時に胴部側壁の延伸配向が殆ど起こらないか、不十分にしか起こらないので、得られる中空容器は、バリアー性、機械的特性、耐熱性が不満足なものとなる。

【0086】本発明で採用できる延伸ブロー成形法には、より詳細には、以下のような各種の方法がある。

【0087】(1) 射出・延伸ブロー二段法

前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、射出成形機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で金型内に射出成形して有底バリソンを作製した後、冷却固化して T_g 未満の樹脂温度を有するコールドバリソンからなるプリフォームとし、次いで、プリフォームを $T_g \sim (T_g + 70^\circ\text{C})$ の樹脂温度に再加熱した後、ブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に1倍超

過、10倍以下に延伸するとともに、同時または逐次に空気を吹き込んで、ブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定する。

【0088】(2) 射出・延伸ブロー1段法
ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、射出成形機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で金型内に射出成形して有底バリソンを作製した後、冷却するが、($T_g + 70^\circ\text{C}$)以下の樹脂温度を有する固化していないホットバリソンからなるプリフォームとし、次いで、プリフォームをブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に1倍超過、10倍以下に延伸するとともに、同時または逐次に、空気を吹き込んで、ブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定する。この方法では、プリフォームが射出成形の余熱を維持した状態で、ブロー成型工程に移る。ホットバリソンの温度調整工程を付加してもよい。

【0089】(3) 押出・延伸ブロー2段法(その1)
ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、バリソン用ダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、 T_g 未満の温度に冷却固化し、一定長に切断してコールドバリソンからなるプリフォームとし、次いで、該プリフォームを $T_g \sim (T_g + 70^\circ\text{C})$ の樹脂温度に再加熱した後、その両端をホルダーで保持して長さ方向に1倍超過、10倍以下に延伸し、次いで、片端をピンチオフして有底とした後、ブロー成形用金型内に移動し、空気を吹き込んで、ブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定する。

【0090】(4) 押出・延伸ブロー2段法(その2)
ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、バリソン用ダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、 T_g 未満の温度に冷却固化し、一定長に切断してコールドバリソンからなるプリフォームとし、次いで、該プリフォームを $T_g \sim (T_g + 70^\circ\text{C})$ の樹脂温度に再加熱した後、その片端をピンチオフして有底とし、次いで、ブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に1倍超過、10倍以下に延伸するとともに、同時または逐次に空気を吹き込んで、ブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定する。

【0091】(5) 押出・延伸ブロー1段法(その1)
ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、バリソン用ダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、($T_g + 70^\circ\text{C}$)以下の樹脂温度に冷却し、一定長に切断してホットバリソンからなるプリフォームとした後、その両端をホルダーで保持して長さ方向に1倍超過、10倍以下に延伸し、次いで、片端をピンチオフして有底とした後、ブロー成形用金型内に移動し、空気を吹き込んで、ブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形

し、必要に応じて熱固定する。ホットバリソンの温度調整工程を付加してもよい。

【0092】(6) 押出・延伸ブロー1段法(その2)
ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、バリソン用ダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、($T_g + 70^\circ\text{C}$)以下の樹脂温度に冷却し、一定長に切断してホットバリソンからなるプリフォームとした後、その片端をピンチオフして有底とし、次いで、ブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に1倍超過、10倍以下に延伸するとともに、同時または逐次に空気を吹き込んで、ブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定する。ホットバリソンの温度調整工程を付加してもよい。

【0093】本発明によれば、内容積が25ml以上の延伸ブロー容器を得ることができるが、内容積は、使用目的に応じて適宜決定することができる。延伸ブロー成形時に、通常、口部及び底部の成形を行う延伸ブロー容器は、独立して直立できるように、底部にフラット部を有する形状とすることが好ましい。しかし、丸底のような底部にフラット部を有しないものでも、環状帯(一種のはかま)を付設することにより、直立させることができる。

【0094】本発明の延伸ブロー容器は、環境負荷の少ない土中崩壊性の成形物である。すなわち、本発明のポリグリコール酸からなる延伸ブロー容器は、土壌中に、深さ10cmに埋設した場合、通常、6カ月以内に崩壊して原形を失ってしまう。

【0095】本発明の延伸ブロー容器で、無機フィラーが無添加のもの、あるいは無機フィラーの添加量の少ないものは、殆ど無色で、透明性が高く、ヘーズ値も極めて低い。

【0096】本発明の延伸ブロー容器は、延伸ブロー成形時に、胴部側壁のポリマーの分子鎖を十分に延伸配向させることにより、ガスバリア性、耐熱性、機械的特性などを発現させることができる。

【0097】本発明によれば、高度の酸素及び炭酸ガスバリア性を有する延伸ブロー容器を得ることができる。本発明の延伸ブロー容器は、胴部側壁の酸素透過度(温度23℃、相対湿度80%で測定し、厚み50μmに換算)が、通常 $150\text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、好ましくは $50\text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、より好ましくは $20\text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である。本発明の延伸ブロー容器は、胴部側壁の炭酸ガス透過度(温度23℃、相対湿度80%で測定し、厚み50μmに換算)が $300\text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、好ましくは $100\text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、より好ましくは $30\text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である。本発明の延伸ブロー容器は、胴部側壁の透湿度(温度40℃、相対湿度90%で測定し、厚み50μ

mに換算)が、通常 $100\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、好ましくは $50\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、より好ましくは $30\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。

【0098】本発明の延伸ブロー容器は、そのまま、あるいは防湿コート、防湿ラミネートなどを施して、例えば、炭酸飲料水、清涼飲料水、調味料、食用油、酒類、果汁の容器として、PETボトルなどの汎用のバリア性中空容器に代替することができる。

【0099】本発明の延伸ブロー容器は、胴部側壁が高弾性であるため、その肉厚を従来の中空容器の半分程度に低減しても、腰が強く、内容物を充填した場合にも変形し難い。したがって、この高弾性による肉厚低減による経済的効果は、極めて大きい。

【0100】本発明によれば、耐熱性に優れた延伸ブロー容器を得ることが可能である。本発明の延伸ブロー容器の胴部側壁の熱収縮率(130℃、10分間)は、通常、30%以下、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下と低いものである。このように低熱収縮率の中空容器は、例えば、高温殺菌を要する調味料等の食品類の容器として好適である。なお、熱収縮率が30%を超える中空容器は、130℃以上での高温での使用は、変形が大きくなりすぎて、問題を生ずる場合がある。

【0101】本発明の延伸ブロー容器は、ハイバリアー性、耐熱性、透明性、機械的強度などの特徴を活かして、各種の用途に使用することができる。具体的には、炭酸飲料水、清涼飲料水、食用油、果汁、酒類などの容器；飲料水、洗剤、化粧品などの容器；高温滅菌を要する調味料容器、哺乳びんなどを挙げることができる。

【0102】7. 多層中空容器

本発明の多層中空容器は、少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(以下、ベース樹脂層ということがある)と、特定の物性を有するポリグリコール酸のニートレジンまたは該ポリグリコール酸を含有する組成物からなる熱可塑性樹脂材料から形成された層(以下、単に「PGA層」ということがある)を有する多層中空容器であり、ガスバリアー性を有している。必要に応じて、各層間に接着剤層を介在させることができる。

【0103】本発明の多層中空容器の胴部側壁全体の厚みは、通常 $5\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ 、好ましくは $10\mu\text{m} \sim 3\text{mm}$ 、より好ましくは $20\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ である。この厚みが薄すぎると機械的強度が不足し、厚すぎると中空容器として使用する場合は超過品質となり、コスト高でもあり、生産性、経済性の観点から好ましくない。

【0104】本発明の多層中空容器の基本的な層構成は、次のとおりである。ただし、接着剤層を省略して表記する。また、ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料をPGAと略記する。

【0105】(1) 熱可塑性樹脂1/PGA

(2) 熱可塑性樹脂1/PGA/熱可塑性樹脂1

(3) 熱可塑性樹脂1/PGA/熱可塑性樹脂2

【0106】本発明の多層中空容器は、前記の基本的な層構成を備えておれば、各種の要求特性に応じて、同種または異種の樹脂層が付加的に積層されたものであってもよい(例えば、熱可塑性樹脂/PGA/PGA)。熱可塑性樹脂層とポリグリコール酸層の多層化法は、特に限定されず、例えば、共押出法や共射出法により積層する方法など、各種の加工法を採用することができる。

【0107】本発明の多層中空容器において、熱可塑性樹脂層に用いられるPGA以外の他の熱可塑性樹脂としては、例えば、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン・プロピレンゴム(EPDM)、エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン・アクリル酸エステル共重合体(EEA)、アイオノマー(ION)などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)などのポリエステル；ポリスチレン(PS)、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体(SBS)、水素添加SBS(すなわち、SEBS)などのポリスチレン系樹脂；硬質ポリ塩化ビニル、軟質ポリ塩化ビニルなどのポリ塩化ビニル(PVC)系樹脂、ポリカーボネート(PC)、ポリアミド(PA)、ポリウレタン(PU)、エチレン・ビニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリ塩化ビニリデン系樹脂(PVDC)などを挙げることができる。環境負荷の小さい他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリ乳酸、ポリこはく酸エステル、ポリカプロラクトンなどが好ましい。

【0108】本発明の多層中空容器では、これらの熱可塑性樹脂層は、単層または多層で用いられる。熱可塑性樹脂層の厚みは、通常 $4\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ 、好ましくは $10\mu\text{m} \sim 3\text{mm}$ 、より好ましくは $20\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ の範囲であることが、加工性、経済性等の面から望ましい。

【0109】本発明では、熱可塑性樹脂層(ベース樹脂層)とポリグリコール酸層との接着性を高めるために、層間に接着剤層を介在させることができる。接着剤層に用いられる接着剤としては、例えば、カルボキシル化ポリオレフィン、エポキシ化ポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、ポリウレタン、エポキシ樹脂、SBS、SEBS、ポリクロロブレン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム(SBR)、天然ゴム(NR)等のポリマーが挙げられる。カルボキシル化ポリオレフィンとは、ポリオレフィンをアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和酸単量体で変性して、カルボキシル基を導入したポリオレフィンである。カルボキシル基の導入は、共重合法及びグラフト法のいずれでもよい。また、不飽和酸単量体と、メタクリル酸

エステル、アクリル酸エステル、酢酸ビニル等のビニル系単量体とを併用してもよい。

【0110】エポキシ化ポリオレフィンとは、ポリオレフィンをメタクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有単量体で変性して、エポキシ基を導入したポリオレフィンである。エポキシ基の導入は、共重合法及びグラフト法のいずれでもよい。また、上記エポキシ基含有単量体と、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、酢酸ビニル等のビニル系単量体を併用してもよい。これらの中でも、カルボキシ化ポリオレフィン及びエチレン・酢酸ビニル共重合体は、接着性及び加工性の観点から特に好ましい。接着剤層の厚みは、通常 $0.5\mu\text{m}$ ～ 2mm 、好ましくは $2\mu\text{m}$ ～ 1mm 、より好ましくは $3\mu\text{m}$ ～ 0.5mm の範囲である。この厚みが $0.5\mu\text{m}$ 未満では、接着性が不十分となるおそれがある。この厚みが 2mm 超過では、コスト高であり経済的観点から不利である。

【0111】本発明の多層中空容器では、ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料からなる層（PGA層）を配置することにより、酸素ガスバリアー性、炭酸ガスバリアー性などのガスバリアー性に優れた多層中空容器を得ることができる。PGA層の厚みは、通常、 $1\sim 30\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim 20\mu\text{m}$ である。本発明の多層中空容器においては、PGA層を芯層に配置することが好ましく、その場合には、PGA層を $10\mu\text{m}$ 以下、さらには $3\sim 5\mu\text{m}$ 程度の薄い厚みにしても、均一な厚みの層を形成することができる。

【0112】本発明の層中空容器の胴部側壁は、酸素ガス透過率及び／または炭酸ガス透過率が、熱可塑性樹脂層のそれらの値に比較して、通常 $1/2$ 以下、好ましくは $1/5$ 以下、より好ましくは $1/10$ 以下に改善されている。すなわち、本発明のガスバリアー性多層中空容器は、例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリ乳酸、ポリこはく酸エステル、ポリカプロラクトン、ポリアミド、EVOH、ポリウレタン、PVCなどから選ばれた樹脂からなる熱可塑性樹脂層に、ガスバリアー性改良材として、PGA層を組み合わせることによって、酸素ガスバリアー性及び炭酸ガスバリアー性の少なくとも一方を、該熱可塑性樹脂層に比較して驚異的に改善した中空容器を得ることができる。しかも、本発明の多層中空容器は、高温・高湿下での処理を受けても、そのガスバリアー性の低下が極めて少ない。

【0113】中空容器の多層化の目的は、単一材料では得られない要求特性を多層化することによって得ることにある。具体的には、酸素、炭酸ガス等に対するガスバリアー性の付与、ヒートシール性の付与、耐湿性の改善、機械的強度の改善、コストの大幅低減などである。

【0114】本発明の多層中空容器の製造方法は、多層押出ブロー成形法と多層インジェクションブロー成形法

に大別することができる。これらのブロー成形法には、ブロー成形時に1軸または2軸方向に延伸させる延伸ブロー成形法と、延伸させない無延伸ブロー成形法とがある。

【0115】多層押出ブロー成形では、まず、ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料、少なくとも一種の熱可塑性樹脂、及び必要に応じて接着剤から構成される多層のバリソンを成形する。このために、各々の押出機で加熱溶融した各樹脂材料を多層バリソン成形用ダイ（通常サーキュラーダイ）に流入させ、ダイ内部で、同時または逐次に合流させ、当該ダイからチューブ状バリソンを押出す。溶融押出したバリソンを固化しないうちに割り金型で挟んで、バリソンの一端をピンチし、内部に空気を吹き込んで金型壁までブローし、冷却する。冷却後、金型を開いて成形品を取出す。ブローをする際に、バリソンを、過冷却状態若しくは結晶化温度（ T_c ）以下で、かつ、ガラス転移温度 T_g より若干高い温度範囲で、1軸または2軸方向に延伸すれば、1軸若しくは2軸方向に配向した成形品を得ることができる。

【0116】インジェクションブロー成形では、射出成形によって試験管状の有底バリソン（プリフォーム）を射出成形し、このバリソンを過冷却状態またはガラス転移点 T_g 以上でブロー成形する。バリソン射出成形後、固化しない状態で、融点 T_m 以下の温度で調温し、ブロー成形するのが、ホットバリソン法である。一方、バリソン射出成形後、バリソンを一旦冷却固化した後、 T_g 以上に再加熱し、調温し、ブロー成形するのがコールドバリソン法である。

【0117】ホットバリソン法には、延伸ブロー成形と未延伸ブロー成形があるが、コールドバリソン法は、通常、延伸ブロー成形のみである。インジェクションブロー成形では、ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料、少なくとも一種の熱可塑性樹脂、及び必要に応じて接着剤を共射出（コインジェクション）法によって、プリフォームを成形し、これをホットバリソン法またはコールドバリソン法によりブロー成形する。この際に、延伸ブロー成形または無延伸ブロー成形が行われる。射出温度は、ポリグリコール酸の融点 $T_m\sim 255^\circ\text{C}$ の範囲とすることが好ましい。射出温度が高すぎると、ポリグリコール酸が分解しやすくなる。

【0118】本発明の多層中空容器は、その優れた酸素ガスバリアー性及び／または炭酸ガスバリアー性を活かして、例えば、飲料用・食品用の中空容器、トイレタリー用容器、ガソリン用容器に用いられる。特に、レトルト滅菌等の高温・高湿下での処理を要する物品、特別に長期保存を要する物品、炭酸ガスバリアー性を要求する物品、環境負荷の低減が要求される物品等の包装容器の用途に好ましく用いられる。

【0119】8. 多層フィルム

本発明の多層フィルムは、少なくとも1層の熱可塑性樹

脂フィルム（以下、「ベースフィルム」ということがある）層と、ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料からなるフィルム層（以下、「PGA層」ということがある）とを有する多層フィルムである。PGA層があることにより、ガスバリアー性に優れた多層フィルムを得ることができる。必要に応じて、各層間に接着剤層を介在させることができる。多層フィルム全体の厚みは、通常 $2\mu\text{m}$ ～ 3mm 、好ましくは $5\mu\text{m}$ ～ 2mm 、より好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ 1mm である。この厚みが薄すぎると、製造することが困難で、しかもコスト高でもあり、生産性、経済性の観点から好ましくない。この厚みが厚すぎると、包材として使用するための2次加工が難しく、コスト高でもあり、生産性、経済性の観点から好ましくない。

【0120】本発明の多層フィルムの基本的な層構成は、次のとおりである。ただし、接着剤層を省略して表記する。また、ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料をPGAと略記する。

【0121】(1) 熱可塑性樹脂/PGA

(2) 熱可塑性樹脂1/PGA/熱可塑性樹脂1

(3) 熱可塑性樹脂1/PGA/熱可塑性樹脂2

【0122】本発明の多層フィルムは、前記の基本的な層構成を備えておれば、各種の要求特性に応じて、同種または異種の各種熱可塑性樹脂フィルムが付加的に積層されたものであってもよい。熱可塑性樹脂フィルムとPGA層の複合法は、特に限定されず、例えば、①各フィルムを別個に作製した後、貼り合わせる方法、②一方のフィルムの上に、他の樹脂を押出コーティングする方法、③共押出法により積層する方法などの各種ラミネート加工法を採用することができる。

【0123】本発明で用いられる熱可塑性樹脂フィルムとしては、例えば、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン・プロピレンゴム(EPM)、エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン・アクリル酸エステル共重合体(EEA)、アイオノマー(IO)などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)などのポリエステル；ポリスチレン(PS)、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体(SBS)、水素添加SBS(すなわち、SEBS)などのポリスチレン系樹脂；硬質ポリ塩化ビニル、軟質ポリ塩化ビニルなどのポリ塩化ビニル(PVC)系樹脂；ポリカーボネート(PC)、ポリアミド(PA)、ポリウレタン(PU)、エチレン・ビニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリ塩化ビニリデン系樹脂(PVDC)などの熱可塑性樹脂から形成されたフィルムが好ましい。

【0124】環境負荷の小さい熱可塑性樹脂フィルムとしては、例えば、ポリ乳酸、ポリこはく酸エステル、ポリカプロラクトンなどの生分解性ポリマーから形成されたフィルムが好ましい。これらの熱可塑性樹脂は、変性樹脂であってもよい。具体的には、例えば、アクリル酸などの酸でグラフト変性したLLDPEなどを挙げることができる。

【0125】本発明の多層フィルムにおいて、熱可塑性樹脂フィルムは、単層または多層で用いられる。熱可塑性樹脂フィルムの厚みは、通常 $1\mu\text{m}$ ～ 2.5mm 、好ましくは $5\mu\text{m}$ ～ 2mm 、より好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ 1mm の範囲であることが、加工性、経済性等の面から望ましい。

【0126】本発明では、熱可塑性樹脂フィルム層とPGA層との層間接着性を高めるために、層間に接着剤層を介在させることができる。接着剤層に用いられる接着剤としては、例えば、カルボキシル化ポリオレフィン、エポキシ化ポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、ポリウレタン、エポキシ樹脂、SBS、SEBS、ポリクロロプレン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム(SBR)、天然ゴム(NR)等のポリマーが挙げられる。カルボキシル化ポリオレフィンとは、ポリオレフィンをアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和酸単量体で変性して、カルボキシル基を導入したポリオレフィンである。カルボキシル基の導入は、共重合法及びグラフト法のいずれでもよい。また、上記不飽和酸単量体と、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、酢酸ビニル等のビニル系単量体とを併用してもよい。

【0127】エポキシ化ポリオレフィンとは、ポリオレフィンをメタクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有単量体で変性して、エポキシ基を導入したポリオレフィンである。エポキシ基の導入は、共重合法及びグラフト法のいずれでもよい。また、上記エポキシ基含有単量体と、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、酢酸ビニル等のビニル系単量体とを併用してもよい。これらの中でも、カルボキシル化ポリオレフィン及びエチレン・酢酸ビニル共重合体は、接着性と加工性の観点から特に好ましい。接着剤層の厚みは、通常 $0.5\mu\text{m}$ ～ 2mm 、好ましくは $2\mu\text{m}$ ～ 1mm 、より好ましくは $3\mu\text{m}$ ～ 0.5mm の範囲である。この厚みが $0.5\mu\text{m}$ 未満では、接着性が不充分となるおそれがあり、塗布も困難である。この厚みが 2mm 超過では、コスト高であり経済的観点から不利である。

【0128】本発明の多層フィルムでは、熱可塑性樹脂フィルムの酸素ガスバリアー性及び/または炭酸ガスバリアー性を改善するために、ガスバリアー性樹脂層として、PGA層を配置する。一般の熱可塑性樹脂フィルムを用いた場合には、酸素ガスバリアー性及び炭酸ガスバリアー性の両方が改善される。

【0129】本発明の多層フィルムをラミネーション法または押出コーティング法によって製造する場合には、PGAの配向フィルムを使用することができる。PGAの配向フィルムは、上述のポリグリコール酸のニートレジンまたは該ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を溶融押出し、延伸・配向させ、必要に応じて熱固定することにより製造することができる。溶融製膜法としては、フラットダイ法による一軸延伸、逐次二軸延伸、及び同時二軸延伸、あるいはサーキュラーダイ法によるインフレーション二軸延伸などの方法を採用することができる。

【0130】本発明の多層フィルムの製造方法において、延伸・配向のみを行い、熱固定を省略する場合には、高熱収縮率の多層フィルムを得ることができる。

【0131】本発明の多層フィルムのバリアー性改良材であるPGA層の厚みは、通常0.5 μ m～2mm、好ましくは1 μ m～1.5mmの範囲である。厚みが薄すぎると、バリアー性の改善効果が不十分となるおそれがあり、厚すぎると、オーバークオリティとなり経済的に不利である。必要に応じて、PGA層の厚みは、5 μ m以下、さらには1～3 μ m程度の極めて薄い膜厚にしても、均一な厚みの層を形成することができる。

【0132】本発明の多層フィルムは、酸素ガス透過率及び/または炭酸ガス透過率を、熱可塑性樹脂フィルム（ベースフィルム）のそれらの値に比較して、通常1/2以下、好ましくは1/5以下、より好ましくは、1/10以下に改善することができる。例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリ乳酸、ポリこはく酸エステル、ポリカプロラクトン、ポリアミド、EVOH、PVDCなどの熱可塑性樹脂からなるフィルムに、バリアー性改良材として、PGA層を組み合わせることで、酸素ガス透過率及び炭酸ガス透過率の少なくとも一方を、当該熱可塑性樹脂フィルムに比較して驚異的に改善された多層フィルムを得ることができる。しかも、本発明の多層フィルムは、高温・高湿下での処理を受けても、そのガスバリアー性の低下が極めて少ない。

【0133】本発明のガスバリアー性複合フィルムの製造方法としては、大別して次のような方法がある。

【0134】①融着法、

②ラミネーション法（ドライラミネーション、ホットメルトラミネーション、ウェットラミネーション、ノンソルベントラミネーション等）、

③押出コーティング法、

④共押出法（インフレーション法、Tダイ法等）。

【0135】融着法では、熱可塑性樹脂フィルムとPGAフィルムの各面を互いに合わせて、熱ロール、熱プレス等を用いて、PGAフィルムに接触している熱可塑性樹脂フィルム（多層フィルムの場合は、その接触表面層）を、その概ね融点（ T_m ）以上の温度で圧着するこ

とによって、複合化することができる。この際、PGAフィルム表面を機械的粗面化処理、コロナ処理法による活性化処理、化学薬品による活性化処理等をしておくことが望ましい。この融着法では、ポリオレフィンフィルム等の極性の小さい熱可塑性樹脂フィルムに対しては、PGAフィルムの接着力が不十分となるおそれがある。

【0136】ラミネーション法では、下記の方法を採用することができる。

（1）ドライラミネーション法：熱可塑性樹脂フィルム表面またはPGAフィルム表面に、溶液タイプ、ラテックスタイプ、またはディスパーションタイプの接着剤を塗布し、溶媒を揮発除去して乾燥させた後、相手フィルムを合わせて、ホットロール、ホットプレス等により加熱しながら圧着することにより多層フィルムとする。

【0137】（2）ホットメルトラミネーション法：ホットメルトタイプ接着剤（例えば、EVA系接着剤）を熱可塑性樹脂フィルムまたはPGAフィルムの表面に、粉末状またはフィルム状で塗布し、相手フィルム面と合わせて加熱圧着して、貼り合わせる。ホットメルトタイプ接着剤を加熱溶融させて一方のフィルム表面に塗布してから相手フィルムと合わせて、圧着して貼り合わせる方法、あるいは熱可塑性樹脂フィルムとPGAフィルムとの間に接着剤のフィルムを挿入して、加熱・圧着して貼り合わせる方法によって、多層フィルムを得ることができる。

【0138】押出コーティング法では、熱可塑性樹脂フィルムを構成する樹脂を、Tダイを装着した押出機に供給し、Tダイから溶融押出しながら、PGAフィルム表面またはPGAフィルム層を含む多層フィルム表面に、溶融フィルム状態で均一塗布することによって、多層フィルムを得ることができる。この場合、PGAフィルム表面に接着剤層を塗布しておくことも可能である。

【0139】共押出法では、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂フィルムとなるべき樹脂、バリアー性改良材のポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料、及び必要に応じて両者の接着剤となるべき樹脂を、それぞれの押出機から一つのダイに供給して同時に押出して、溶融状態で貼り合わせることで、多層フィルムを一段で製造する。共押出法は、一般に、Tダイ法とインフレーション法とに大分することができる。

【0140】Tダイ法では、シングルマニホールダイを使用するラミナーフロー方式、マルチマニホールダイを用いるダイ内積層方式、デュアルスロットダイを用いるダイ外積層方式などが代表的な方法である。熱可塑性樹脂フィルムとなるべき樹脂とポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料、並びに必要に応じて接着剤となるべき樹脂とを、各押出機から一つのダイに供給して共押出して、キャストロールに引き取り、延伸ロール等によってMDに延伸し、必要に応じてテンター等により

TDに延伸して製膜し、必要に応じて熱固定して、多層フィルムを製造する。一般に、肉厚が30 μ m以下の薄膜多層フィルムの場合は、Tダイ法が好ましい。

【0141】インフレーション法では、ダイ内積層法（ロベルト・コロソ法等）とダイ外積層法が代表的である。それぞれ熱可塑性樹脂フィルム、ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料、及び必要に応じて接着剤となるべき樹脂を、各押出機から一つのダイに供給し、共押出してインフレーションすることによりチューブ状フィルムに製膜し、必要に応じて加圧して押したたんでフラットフィルムとなし、更に必要に応じて熱固定して、多層フィルムとする。

【0142】本発明の多層フィルムは、その優れた酸素ガスバリアー性及び／または炭酸ガスバリアー性を活かして、例えば、食品用包材（肉類、魚介類、乳製品、漬物、みそ類、菓子類、茶・コーヒー類、メン類、米飯類等の包材）、トイレタリー用包材、薬品包材等に用いられる。特に、レトルト滅菌等の高温・高湿下での処理を要する物品、特別に長期保存を要する物品、環境負荷の低減が要求される物品等の包材として好ましく用いられる。

【0143】

【実施例】以下に、合成例、実施例、及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。物性の測定法は、以下のとおりである。

【0144】（1）溶融粘度 η *：試料として、成形物中のポリグリコール酸から厚み約0.2mmの非晶シートを作製し、約150℃で5分間加熱して結晶化させたものを用い、D=0.5mm、L=5mmのノズル装着キャピログラフ〔東洋精機（株）製〕を用いて、ポリマーの融点 T_m +20℃の温度、剪断速度100/秒で溶融粘度を測定した。

【0145】（2）ポリマーの熱的性質：試料として、成形物中のポリグリコール酸から厚み約0.2mmの非晶シートを作製し、示差走査熱量計（DSC；Mettler社製TC-10A型）を用いて、窒素ガス気流下、10℃/分の昇温速度で加熱し、結晶化温度（ T_c ）、融点（ T_m ）、及び溶融エンタルピー（ ΔH_m ）を測定した。ガラス転移温度（ T_g ）は、5℃/分の昇温速度で測定した。

【0146】（3）無配向結晶化物の密度：試料として、成形物中のポリグリコール酸から厚み約0.2mmの非晶シートを作製し、150℃で5分間熱固定したものを用いて、JIS R-7222（ n -ブタノールを用いたピクノメーター法）に準拠して測定した。

【0147】（4）厚み：ポリグリコール酸層などの厚みは、マイクロメーター（ μ -mate、SONY社製）を用い、試料の10カ所の厚みを測定し、平均値を求めた。

【0148】（5）厚みばらつき（R%）

ポリグリコール酸層の厚みばらつき（R%）は、設定厚みからのばらつきとして算出し、各成形物の種類に応じて、以下の基準で評価した。

①配向フィルム

◎：R%が10%未満、

○：R%が10%以上、30%未満、

△：R%が30%以上、70%未満、

×：R%が70%以上、及び／またはPGAフィルムの破断。

②延伸ブロー容器

◎：R%が10%未満、

○：R%が10%以上、30%未満、

△：R%が30%以上、70%未満、

×：R%が70%以上。

③多層中空容器

◎：R%が50%未満、

○：R%が50%以上、100%未満、

△：R%が100%以上、200%未満、

×：R%が200%以上、及び／または成型不可。

④多層フィルム

◎：R%が50%未満、

○：R%が50%以上、100%未満、

△：R%が100%以上、200%未満、

×：R%が200%以上。

【0149】（6）土中崩壊性

テストピースを畑地の土壌中に深さ約10cmのところに埋め、6ヵ月後に掘り出し、洗浄後、乾燥して重量を測定し、テストピースの初期重量に対する重量割合（重量%）を算出した。

【0150】〔合成例1〕グリコリドの合成

10リットルオートクレーブに、グリコール酸（和光純薬（株）製）5kgを仕込み、攪拌しながら、170℃から200℃まで約2時間かけて昇温加熱し、生成水を溜出させながら、縮合させた。次いで、20kPa（200mbar）に減圧し2時間保持して、低沸分を溜出させ、グリコール酸オリゴマーを調製した。グリコール酸オリゴマーの融点 T_m は、205℃であった。

【0151】グリコール酸オリゴマー1.2kgを10リットルのフラスコに仕込み、溶媒としてベンジルブチルフタレート5kg〔純正化学（株）製〕及び可溶化剤としてポリプロピレングリコール〔純正化学（株）製、#400〕150gを加え、窒素ガス雰囲気中、5kPa（50mbar）の減圧下、約270℃に加熱し、グリコール酸オリゴマーの「溶液相重縮合」を行い、生成したグリコリドをベンジルブチルフタレートと共溜出させた。得られた共溜出物に約2倍量のシクロヘキサンを加えて、グリコリドをベンジルブチルフタレートから析出させ、分別した。これを、酢酸エチルを用いて再結晶し、減圧乾燥し精製グリコリドを得た。

【0152】〔合成例2〕ポリグリコール酸（PGA-a）

の合成

グリコリド100g、オクタン酸スズ6mg、及びラウリルアルコール50mgをガラス製試験管に投入し、220℃で3時間重合した。重合後、冷却してから生成ポリマーを取り出し、粉砕し、アセトンで洗浄した。しかる後、30℃で真空乾燥して、ポリマーを回収した。同様の操作を繰り返して、必要量のポリグリコール酸を合成した。

【0153】[合成例3] ポリグリコール酸 (PGA-b) の合成

5mm穴のダイス付きの東洋精機株式会社製LT-20を用いて、回転数15rpm、200-240℃の温度設定(樹脂温度240℃)で、グリコリドに300ppmの四塩化スズ5水和物を加えてホッパーから投入し重合を行った。

【0154】[合成例4] ポリグリコール酸 (PGA-c) の合成

グリコリド100gと4mgの二塩化スズ2水和物を、ガラス製試験管にて180℃で2時間重合した。反応終了時重合物は固化していた。冷却後、重合物を取り出し粉砕し、アセトンで洗浄、30℃で真空乾燥してポリマーを得た。同様の操作を繰り返して、必要量のポリグリコール酸を合成した。

【0155】[実施例1] 圧縮成形物

合成例2で得られたポリグリコール酸(PGA-a)を3mmφのノズルを装着した小型二軸混練機に窒素ガス流下で供給し、熔融温度約230~240℃でストランド状に押し出し、空冷してカットし、ペレットを得た。このペレットを成形機に供給し樹脂温度約235℃でシートを作成した。そのシートを圧力40kg・f/cm²、温度100℃、時間5秒にて圧縮成形し、トレイ(深さ30mm、底面100mm×200mm、厚み500μm)を得た。

【0156】この成形物中のポリグリコール酸の物性は、熔融粘度が50Pa・s、結晶化温度(T_{c1})が

84℃、融点(T_m)が222℃、熔融エンタルピー(ΔH_m)が74J/g、ガラス転移温度(T_g)が38℃、無配向結晶化物の密度が1.58g/cm³であった。この成形物をテストピースとして用いて、土中崩壊性試験を行った。結果を表1に示す。

【0157】[実施例2] 圧縮成形物

ポリグリコール酸(PGA-a)に代えて、合成例3で得られたポリグリコール酸(PGA-b)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてトレイを作製した。この成形物中のポリグリコール酸の物性は、熔融粘度が300Pa・s、結晶化温度(T_{c1})が85℃、融点(T_m)が222℃、熔融エンタルピー(ΔH_m)が75J/g、ガラス転移温度(T_g)が38℃、無配向結晶化物の密度が1.58g/cm³であった。この成形物をテストピースとして用いて、土中崩壊性試験を行った。結果を表1に示す。

【0158】[比較例1] 圧縮成形物

ポリグリコール酸(PGA-a)に代えて、合成例4で得られたポリグリコール酸(PGA-c)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてトレイを作製した。この成形物中のポリグリコール酸の物性は、熔融粘度が800Pa・s、結晶化温度(T_{c1})が86℃、融点(T_m)が222℃、熔融エンタルピー(ΔH_m)が75J/g、ガラス転移温度(T_g)が38℃、無配向結晶化物の密度が1.58g/cm³であった。この成形物をテストピースとして用いて、土中崩壊性試験を行った。結果を表1に示す。

【0159】[比較例2] 圧縮成形物

ポリグリコール酸(PGA-a)に代えて、熱可塑性ポリエチレンであるポリエチレンテレフタレート(PET;三井ベクトル社製J135)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてトレイを作製し、土中崩壊性試験を行った。結果を表1に示す。

【0160】

【表1】

	ポリグリコール酸		土中崩壊性試験
	コード	熔融粘度(Pa・s)	6ヶ月後の重量(%)
実施例1	PGA-a	50	10
実施例2	PGA-b	300	20
比較例1	PGA-c	800	70
比較例2	PET		99

【0161】表1の結果から明らかなように、ポリグリコール酸の熔融粘度が50Pa・s未満と低い場合(実施例1~2)には、土中崩壊が極めて速やかに行進し、短期間でコンポスト化が可能であることが分かる。

【0162】[実施例3] 配向フィルム

合成例2で得られたポリグリコール酸(PGA-a)100

重量部に対して、0.1重量部のアルミナ粉末を添加し、3mmφノズルを装着した小型二軸押出機に窒素ガス流下で供給して、熔融温度約230~約235℃でストランド状に押し出し、急冷し、カットして、ペレットを作成した。

【0163】このペレットを、インフレーション用リン

グダイを装着した小型二軸押出機に窒素ガス気流下で供給し、リングダイから樹脂温度約230℃でチューブ状に押出した。次いで、チューブを冷浴によりT_g以下に急冷し、ブロー比を約3倍として40～45℃でインフレーションした。引取速度をチューブの縦方向の延伸倍率が約3倍になるようにコントロールし、ニップロールを介して巻き取り、チューブ状のフィルムを調製した。このフィルムを150℃で1分間熱固定し、二軸配向フィルム（延伸倍率3×3、厚み15μm）を得た。さらに、ブロー比と縦方向の延伸倍率を調整して、厚みが25μmと40μmの二軸配向フィルムを作製した。

【0164】これらの二軸配向フィルム中のポリグリコール酸の溶融粘度は、55 Pa・sであった。各二軸配向フィルムの設定厚みからのばらつきR%を測定した。測定結果を表2に示す。

【0165】〔実施例4〕配向フィルム

ポリグリコール酸(PGA-a)に代えて、合成例3で得ら

れたポリグリコール酸(PGA-b)を用いたこと以外は、実施例3と同様にして、厚みが15μm、25μm及び40μmの二軸配向フィルムを作製した。これらの二軸配向フィルム中のポリグリコール酸の溶融粘度は、310 Pa・sであった。各二軸配向フィルムの設定厚みからのばらつきR%を測定した。測定結果を表2に示す。

【0166】〔比較例3〕配向フィルム

ポリグリコール酸(PGA-a)に代えて、合成例4で得られたポリグリコール酸(PGA-c)を用いたこと以外は、実施例3と同様にして、厚みが15μm、25μm及び40μmの二軸配向フィルムを作製した。これらの二軸配向フィルム中のポリグリコール酸の溶融粘度は、820 Pa・sであった。各二軸配向フィルムの設定厚みからのばらつきR%を測定した。測定結果を表2に示す。

【0167】

【表2】

	ポリグリコール酸		配向フィルム(厚みばらつき)		
	コード	溶融粘度(Pa・s)	設定厚み 15μm	設定厚み 25μm	設定厚み 40μm
実施例3	PGA-a	55	△	○	◎
実施例4	PGA-b	310	△	○	◎
比較例3	PGA-c	820	×	△	○

【0168】表2の結果から明らかなように、ポリグリコール酸の溶融粘度が500 Pa・s未満と低い場合（実施例3～4）には、40μm以下、さらには15～25μmと薄い場合であっても、設定厚みからのばらつきが小さい配向フィルムを得ることができる。

【0169】〔実施例5〕延伸ブロー容器

合成例2で得られたポリグリコール酸(PGA-a)を3mmφのノズルを装着した小型二軸混練押出機に窒素ガス気流下で供給し、溶融温度約230～240℃でストランド状に溶融押出し、空冷してカットし、ペレットを得た。このペレットを射出成形機に供給して、樹脂温度約230℃で有底バリソン金型（温度約10℃）内に射出（注入）し、固化させて取り出し、コールドバリソンからなるプリフォーム（厚み約1.6mm、外径約1.6cm、長さ約5cm、底部球面状）を予備成形した。得られたコールドプリフォームを約42℃に予熱して軟化させ、延伸ロッドを挿入して縦方向に約2.25倍延伸配向させ、同時に、胴部外径約4.5cm、胴部長さ約9cm、首部外径約1.6cm、首部長さ約1cm、平底中央凹型のボトルの2つ割り金型ではさみ、高圧ガスによりブロー比約2.8でブローして、円周方向（横方向）に延伸配向させてボトルを成形し、さらに高圧ガスを吹き込んでボトルを150℃、10秒間熱固定させ、金型から取り出して、延伸ブロー容器を成形した。

【0170】得られた延伸ブロー容器は、透明であっ

た。ブロー比と縦方向延伸倍率を調整して、胴体部厚みが50μm、100μm、及び200μmの各延伸ブロー容器を作成した。これらの延伸ブロー容器中のポリグリコール酸の溶融粘度は、45 Pa・sであった。また、これらの延伸ブロー容器の胴体部の設定厚みからのばらつきR%を測定した。結果を表3に示す。

【0171】〔実施例6〕延伸ブロー容器

ポリグリコール酸(PGA-a)に代えて、合成例3で得られたポリグリコール酸(PGA-b)を用いたこと以外は、実施例5と同様にして、胴体部厚みが50μm、100μm、及び200μmの各延伸ブロー容器を作製した。これらの延伸ブロー容器中のポリグリコール酸の溶融粘度は、290 Pa・sであった。また、これらの延伸ブロー容器の胴体部の設定厚みからのばらつきR%を測定した。結果を表3に示す。

【0172】〔比較例4〕延伸ブロー容器

ポリグリコール酸(PGA-a)に代えて、合成例4で得られたポリグリコール酸(PGA-c)を用いたこと以外は、実施例5と同様にして、胴体部厚みが50μm、100μm、及び200μmの各延伸ブロー容器を作製した。これらの延伸ブロー容器中のポリグリコール酸の溶融粘度は、780 Pa・sであった。また、これらの延伸ブロー容器の胴体部の設定厚みからのばらつきR%を測定した。結果を表3に示す。

【0173】

【表3】

	ポリグリコール酸		延伸ブロー容器(厚みばらつき)		
	コード	熔融粘度(Pa·s)	設定厚み 50 μ m	設定厚み 100 μ m	設定厚み 200 μ m
実施例5	PGA-a	45	○	◎	◎
実施例6	PGA-b	290	△	○	◎
比較例4	PGA-c	780	×	△	○

【0174】表3の結果から明らかなように、ポリグリコール酸の熔融粘度が500 Pa·s未満と低い場合(実施例5～6)には、胴体部の厚みが200 μ m以下、さらには50～100 μ mと薄い場合であっても、設定厚みからのばらつきが小さい延伸ブロー容器を得ることができる。

【0175】〔実施例7〕多層中空容器

合成例2で得られたポリグリコール酸(PGA-a)を3mm ϕ のノズルを装着した小型二軸混練押出機に窒素ガス流下で供給し、熔融温度約230～240℃でストランド状に熔融押出し、空冷してカットし、ペレットを得た。このペレット、ポリエチレンテレフタレート(PET; 三井ベツト社製J135)、及びカルボキシル化ポリオレフィン(登録商標名MODICE-300S)を3種5層用共射出成形機に供給し、射出してプリフォーム金型に注入し、プリフォーム(外径約2cm、長さ約6cm)を形成して、冷却固化させた。次いで、該プリフォームを再加熱し、約85℃に調温し、金型内に挿入し、当該プリフォーム内にロッドを挿入して、プリフォームを長さ方向に約2倍延伸すると同時にブロー比約3でブローし、次いで、冷却固化して、PET//PGA//PETの層構成を有する多層中空容器を作製した。

【0176】延伸倍率とブロー比を調整して、芯層のPGA層の厚みが3 μ m、5 μ m、及び10 μ mの各多層

中空容器を作製した。これらの多層容器のPGA層中のポリグリコール酸の熔融粘度は、50 Pa·sであった。これらの多層中空容器の胴体部芯層の設定厚みからのばらつきR%を測定した。結果を表4に示す。

【0177】〔実施例8〕多層中空容器

ポリグリコール酸(PGA-a)に代えて、合成例3で得られたポリグリコール酸(PGA-b)を用いたこと以外は、実施例7と同様にして、芯層のPGA層の厚みが3 μ m、5 μ m、及び10 μ mの各多層中空容器を作製した。これらの多層容器のPGA層中のポリグリコール酸の熔融粘度は、300 Pa·sであった。これらの多層中空容器の胴体部芯層の設定厚みからのばらつきR%を測定した。結果を表4に示す。

【0178】〔比較例5〕多層中空容器

ポリグリコール酸(PGA-a)に代えて、合成例3で得られたポリグリコール酸(PGA-c)を用いたこと以外は、実施例7と同様にして、芯層のPGA層の厚みが3 μ m、5 μ m、及び10 μ mの各多層中空容器を作製した。これらの多層容器のPGA層中のポリグリコール酸の熔融粘度は、800 Pa·sであった。これらの多層中空容器の胴体部芯層の設定厚みからのばらつきR%を測定した。結果を表4に示す。

【0179】

【表4】

	ポリグリコール酸		多層中空容器(芯層の厚みばらつき) PET//PGA//PET		
	コード	熔融粘度 (Pa·s)	設定芯層厚み 3 μ m	設定芯層厚み 5 μ m	設定芯層厚み 10 μ m
実施例7	PGA-a	50	△	○	◎
実施例8	PGA-b	300	△	△	△
比較例5	PGA-c	800	×	×	△

【0180】表4の結果から明らかなように、ポリグリコール酸の熔融粘度が500 Pa·s未満と低い場合(実施例7～8)には、胴体部芯層の厚みが10 μ m以下、さらには3～5 μ mと極めて薄い場合であっても、設定厚みからのばらつきが小さい多層中空容器を得ることができる。

【0181】〔実施例9〕多層フィルム

合成例2で得られたポリグリコール酸(PGA-a)を3mm ϕ のノズルを装着した小型二軸混練押出機に窒素ガス流下で供給し、熔融温度約230～240℃でストランド状に熔融押出し、空冷してカットし、ペレットを得た。

【0182】このペレットと、酸変性LLDPE(三井化学社製アドマーNF550; 酸グラフトLLDPE)

とを、それぞれ各押出機から樹脂温度約230℃で押し出して、フィードブロックにて3層化(酸変性LLDPE/PGA/酸変性LLDPE)した。ダイスは、30cm幅であり、そして、内層の酸変性LLDPEは、35mmφ押出機で、外層の酸変性LLDPEは、40mmφ押出機で、芯層のPGAは、25mmφ押出機でそれぞれ押し出して成膜した。

【0183】芯層の押出量を調整して、芯層の厚みがそれぞれ1μm、3μm、及び5μmの各多層フィルムを作製した。これらの多層フィルムのPGA層中のポリグリコール酸の熔融粘度は、55Pa・sであった。これらの多層フィルムの芯層の設定厚みからのばらつきR%を測定した。結果を表5に示す。

【0184】[実施例10]多層フィルム
ポリグリコール酸(PGA-a)に代えて、合成例3で得られたポリグリコール酸(PGA-b)を用いたこと以外は、実施例9と同様にして、芯層の厚みがそれぞれ1μm、3

μm、及び5μmの各多層フィルムを作製した。これらの多層フィルムのPGA層中のポリグリコール酸の熔融粘度は、310Pa・sであった。これらの多層フィルムの芯層の設定厚みからのばらつきR%を測定した。結果を表5に示す。

【0185】[比較例6]多層フィルム

ポリグリコール酸(PGA-a)に代えて、合成例4で得られたポリグリコール酸(PGA-c)を用いたこと以外は、実施例9と同様にして、芯層の厚みがそれぞれ1μm、3μm、及び5μmの各多層フィルムを作製した。これらの多層フィルムのPGA層中のポリグリコール酸の熔融粘度は、820Pa・sであった。これらの多層フィルムの芯層の設定厚みからのばらつきR%を測定した。結果を表5に示す。

【0186】

【表5】

	ポリグリコール酸		多層フィルム(芯層の厚みばらつき) 酸変性LLDPE/PGA/酸変性LLDPE		
	コード	熔融粘度 (Pa・s)	設定芯層厚み 1μm	設定芯層厚み 3μm	設定芯層厚み 5μm
実施例9	PGA-a	55	△	○	◎
実施例10	PGA-b	310	△	△	○
比較例6	PGA-c	820	×	×	△

【0187】表5の結果から明らかなように、ポリグリコール酸の熔融粘度が500Pa・s未満と低い場合(実施例9～10)には、芯層の厚みが5μm以下、さらには1～3μmと極めて薄い場合であっても、設定厚みからのばらつきが小さい多層フィルムを得ることができる。

【0188】

【発明の効果】本発明によれば、熔融状態での流動性に優れ、均一な薄膜化が可能であり、しかも生分解性が顕著に優れ、迅速なコンポスト化が可能なポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を用いて形成した押出成形物、配向フィルム、延伸ブロー容器、多層中空容器、多層フィルムなどの各種成形物が提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

(参考)

// B29K 67:00

B29L 22:00

B29L 22:00

C08L 67:04

C08L 67:04

B65D 1/00

B

Fターム(参考) 3E033 AA01 BA30 CA03 CA07 CA16
CA20 FA02 FA03
4F071 AA43 AA88 AF52 BA01 BB03
BB06 BB07
4F100 AK01B AK54A AK54K BA02
GB16 JA04A JA06A JA20A
JB16B JL01
4F208 AA24 AG07 AH55 AM32 LA04
LB01
4J029 AA02 AB01 AC01 AC02 AD01
AE01 AE03 EA03 EA05 EH02
KE05 KE09